

2



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C07C 51/25, 57/04</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/53559</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01633</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 10 508.1      10. März 1999 (10.03.99)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstr. 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstr. 4, D-67487 Maikammer (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 30, D-68165 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01633</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 10 508.1      10. März 1999 (10.03.99)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstr. 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstr. 4, D-67487 Maikammer (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 30, D-68165 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01633</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 10 508.1      10. März 1999 (10.03.99)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstr. 23, D-68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D-68159 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstr. 4, D-67487 Maikammer (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 30, D-68165 Mannheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF ACROLEIN INTO ACRYLIC ACID</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON ACROLEIN ZU ACRYLSÄURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for the catalytic gas phase oxidation of acrolein into acrylic acid in which the initial mixture of reaction gas, with an acrolein charge of <math>\geq 150</math> NI/l.h, is fed over a fixed-bed catalyst that is accommodated in two reaction zones A, B arranged in a spatially successive manner, whereby the temperature of reaction zone B is kept at a higher temperature than that of reaction zone A.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zur Acrylsäure, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer Acroleinbelastung <math>\geq 150</math> NI/l.h über einen Festbettkatalysator führt, der in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

### 5 Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, bei dem man ein Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$  enthält, so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetallloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 90$  mol-% betragen.

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z.B. EP-A 714700 o. EP-A 700893, sowie die in diesen Schriften zitierte Literatur) und insbesondere als zweite Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation ausgehend von Propen von Bedeutung. Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form eines Alkylesters zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Die Zielsetzung einer jeden katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an Wertprodukt zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je Stunde und Volumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Menge an Acrylsäure).

Es besteht deshalb generelles Interesse daran, die Gasphasenoxidation unter einer möglichst hohen Belastung der Katalysatorschüttung mit Acrolein (darunter wird die Menge an Acrolein in Normlitern (=Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Acroleinmenge bei Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den bei einmaligem Durchgang des Reaktionsausgangsgemisches durch die Katalysatorschüttung erfolgenden Umsatz an Acrolein sowie die Selektivität

der damit einhergehenden Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen.

Die Umsetzung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure einerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

Mit zunehmender Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung muß, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentlichen gleichbleibenden Acroleinumsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß, infolge der erhöhten lokalen Wärmeproduktion die Selektivität der Wertproduktbildung abnimmt.

- 15 Die konventionellen Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, die dadurch charakterisiert sind, daß als ein Hauptbestandteil des inerten Verdünnungsgases Stickstoff und außerdem ein in einer Reaktionszone befindlicher und längs dieser Reaktionszone homogener, d.h., über die
- 20 Katalysatorschüttung chemisch einheitlich zusammengesetzter, Festbettkatalysator verwendet und die Temperatur der Reaktionszone auf einem über die Reaktionszone einheitlichen Wert gehalten wird (unter Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur der in der Reaktionszone befindlichen Katalysator-
- 25 schüttung bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden; ist diese Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht konstant, so meint der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier den Zahlenmittelwert der Temperatur der Katalysatorschüttung längs der Reaktionszone), beschränken daher
- 30 den anzuwendenden Wert der Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung auf Werte  $\leq 150$  Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung·h (vgl. z.B. EP-B 714700; dort beträgt die maximale angewandte Acroleinlast = 120 Nl Acrolein/l·h).
- 35 Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565, offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch einer zweistufigen gasphasenkatalytischen Oxidation von Propen zu
- 40 Acrylsäure erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vorgenannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung, und damit im wesentlichen automatisch auch eine bei direktem Durchgang des Produktgasgemisches der Propenoxida-
- 45 belastung, der Katalysatorschüttung bei  $\leq 140$  Nl Reaktand (Propen oder Acrolein)/l·h.

## 3

Lediglich in der EP-A 293224 wurden bisher Acroleinbelastungen oberhalb von 150 Nl Acrolein/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie Eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure gewährleistet, ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, bei dem man ein Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 90$  mol-% betragen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Acrolein  $\geq 150$  Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung · h beträgt,
- b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone B 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und

- d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Acroleinumsatz von 65 bis 80 mol-%. Außerdem liegt die Temperatur der Reaktionszone A mit Vorteil bei 245 bis 260°C. Die Temperatur der Reaktionszone B liegt vorzugsweise wenigstens 10°C, besonders vorteilhaft 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A und beträgt vorteilhaft 265 bis 285°C.

10

Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 40°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

20

Im übrigen kann der auf den einfachen Durchgang bezogene Acroleinumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren  $\geq 92$  mol-%, oder  $\geq 94$  mol-%, oder  $\geq 96$  mol-%, oder  $\geq 98$  mol-% und häufig sogar  $\geq 99$  mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei regelmäßig  $\geq 92$  mol-%, bzw.  $\geq 94$  mol-%, häufig  $\geq 95$  mol-% oder  $\geq 96$  mol-% bzw.  $\geq 97$  mol-% betragen.

30

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung von  $\geq 150$  Nl/l·h oder von  $\geq 160$  Nl/l·h bzw.  $\geq 170$  Nl/l·h oder  $\geq 175$  Nl/l·h bzw.  $\geq 180$  Nl/l·h, sondern auch bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung von  $\geq 185$  Nl/l·h oder von  $\geq 190$  Nl/l·h bzw.  $\geq 200$  Nl/l·h oder  $\geq 210$  Nl/l·h sowie bei Belastungswerten  $\geq 220$  Nl/l·h oder  $\geq 230$  Nl/l·h bzw.  $\geq 240$  Nl/l·h oder  $\geq 250$  Nl/l·h.

40

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu  $\geq 30$  Vol.-%, oder zu  $\geq 40$  Vol.-%, oder zu  $\geq 50$  Vol.-%, oder zu  $\geq 60$  Vol.-%, oder zu  $\geq 70$  Vol.-%, oder zu  $\geq 80$  Vol.-%, oder zu  $\geq 90$  Vol.-%, oder zu  $\geq 95$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

In zweckmäßiger Weise wird das inerte Verdünnungsgas beim erfindungsgemäßen Verfahren zu 5 bis 20 Gew.-% aus H<sub>2</sub>O und zu 70 bis 90 Vol.-% aus N<sub>2</sub> bestehen.

## 5

Außer den in dieser Schrift genannten Bestandteilen enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch normalerweise im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

- 5 Bei Acroleinbelastungen oberhalb von 250 Nl/l.h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 % umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Butan, 10 Pentan, CO<sub>2</sub>, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase aber auch bereits bei geringeren Belastungen mitverwendet werden. Auch ist die Anwendung eines nur aus einem oder mehreren der vorgenannten Gase bestehenden Inertgas möglich. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren 15 mit einer über beide Reaktionszonen betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.
- 20 Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung den Wert von 600 Nl/l.h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Acroleinbelastungen beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten  $\leq 300$  Nl/l.h, häufig bei Werten  $\leq 250$  Nl/l.h.
- 25 Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1 bis 3 bar liegen. Normalerweise 30 wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

- Das molare Verhältnis von O<sub>2</sub>:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß  $\geq 0,5$  betragen. Häufig liegt er bei Werten  $\geq 1$ . Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten  $\leq 3$  35 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O<sub>2</sub>:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß 1 bis 2 bzw. 1 bis 1,5.

- Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch 40 an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B.  $\geq 90$  Vol.-% O<sub>2</sub>,  $\leq 10$  Vol.-% N<sub>2</sub>) in Betracht.

## 6

Der Acroleinanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 3 bis 15 Vol.-%, häufig bei 4 bis 10 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

5

Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Acrolein:Sauerstoff:Wasserdampf:Inertgas-Volumenverhältnis (Nl) von 1:(0,5 bzw. 1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 8) ausführen.

10

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt, weshalb das erfindungsgemäße Reaktionsgasausgangsgemisch auch geringe Mengen von z.B. nicht umgesetztem Propen oder von Nebenprodukten der Propenoxidation enthalten kann. Normalerweise muß dabei dem Produktgasgemisch der Propenoxidation noch der für die Acroleinoxidation erforderliche Sauerstoff zugesetzt werden.

20

Mit Vorteil wird eine solche dem erfindungsgemäßen Verfahren vorausgehende gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein in Analogie zum erfindungsgemäßen Verfahren so durchgeführt, daß man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_6 \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen  $\geq 90$  mol-% betragen,

35 wobei,

- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl Propen/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,

40

- b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A', B' angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A' 300 bis 330°C und die Temperatur der Reaktionszone B 300 bis 365°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A' liegt,

45



7

- c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A', B' in der zeitlichen Abfolge "erst A'", "dann B'" durchströmt und
- d) sich die Reaktionszone A' bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

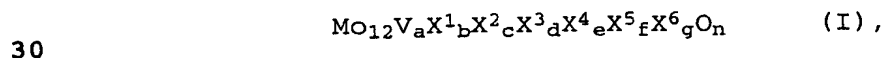
Als Katalysatoren für die vorgenannte gasphasenkatalytische Propenoxidation kommen insbesondere jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 in Betracht.

10

Als Festbettkatalysatoren für die erfindungsgemäße gasphasenkatalytische Acroleinoxidation kommen alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist. Solchermaßen geeignete Multimetalloxidkatalysatoren können beispielsweise der US-A 3 775 474, der US-A 3954855, der US-A 3893951 und der US-A 4339355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetalloxidmassen der EP-A 427508, der DE-A 2909671, der DE-C 3151805, der DE-AS 2626887, der DE-A 4302991, der EP-A 700893, der EP-A 714700 und der DE-A 19736105.

Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714700 sowie der DE-A 19736105.

- 25 Eine Vielzahl der erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I



30

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X<sup>1</sup> = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
- 35 X<sup>2</sup> = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
- X<sup>3</sup> = Sb und/oder Bi,
- X<sup>4</sup> = eines oder mehrere Alkalimetalle,
- X<sup>5</sup> = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
- X<sup>6</sup> = Si, Al, Ti und/oder Zr,
- 40 a = 1 bis 6,
- b = 0,2 bis 4,
- c = 0,5 bis 18,
- d = 0 bis 40,
- e = 0 bis 2,
- 45 f = 0 bis 4,
- g = 0 bis 40 und

8

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird,

subsummieren.

5

Bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetall-oxide I sind jene, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel I erfaßt werden:

10  $X^1 =$  W, Nb und/oder Cr,  
 $X^2 =$  Cu, Ni, Co und/oder Fe,  
 $X^3 =$  Sb,  
 $X^4 =$  Na und/oder K,  
 $X^5 =$  Ca, Sr und/oder Ba,

15  $X^6 =$  Si, Al und/oder Ti,  
 $a =$  2,5 bis 5,  
 $b =$  0,5 bis 2,  
 $c =$  0,5 bis 3,  
 $d =$  0 bis 2,

20  $e =$  0 bis 0,2,  
 $f =$  0 bis 1 und

$n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

25 Ganz besonders bevorzugte Multimetalloxide I sind jedoch jene der allgemeinen Formel I'

30  $MO_{12}V_a Y^1_b Y^2_c Y^5_f Y^6_g O_n$  (I')

mit

$Y^1 =$  W und/oder Nb,  
 35  $Y^2 =$  Cu und/oder Ni,  
 $Y^5 =$  Ca und/oder Sr,  
 $Y^6 =$  Si und/oder Al,

$a' =$  2 bis 4,  
 $b' =$  1 bis 1,5,  
 40  $c' =$  1 bis 3,  
 $f' =$  0 bis 0,5,  
 $g' =$  0 bis 8 und

$n' =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in I' bestimmt wird.

45

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (I) sind in sich bekannter, z.B. in der DE-A 4335973 oder in der EP-A 714700 offenbarter, Weise erhältlich.

- 5 Prinzipiell können erfindungsgemäß geeignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammen-
- 10 sammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter
- 15 reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktiv-
- 20 massen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.
- 25 Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcini-
- 30 nierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

- Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Beson-
- 35 ders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der
- 40 Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

- Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das
- 45 erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination er-

## 10

- folgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.
- Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

- Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgetragenen Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich 50 bis 500  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250  $\mu\text{m}$  liegend, gewählt.

- Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke

11

von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II,

10



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15  $D = Mo_{12}V_aZ^1_bZ^2_cZ^3_dZ^4_eZ^5_fZ^6_gO_x$  ,

$E = Z^7_{12}Cu_hH_iO_y$  ,

$Z^1 = W, Nb, Ta, Cr$  und/oder  $Ce$ ,

$Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$  und/oder  $Zn$ ,

$Z^3 = Sb$  und/oder  $Bi$ ,

20  $Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs$  und/oder  $H$ ,

$Z^5 = Mg, Ca, Sr$  und/oder  $Ba$ ,

$Z^6 = Si, Al, Ti$  und/oder  $Zr$ ,

$Z^7 = Mo, W, V, Nb$  und/oder  $Ta$ ,

25  $a'' = 1$  bis  $8$ ,

$b'' = 0,2$  bis  $5$ ,

$c'' = 0$  bis  $23$ ,

$d'' = 0$  bis  $50$ ,

$e'' = 0$  bis  $2$ ,

30  $f'' = 0$  bis  $5$ ,

$g'' = 0$  bis  $50$ ,

$h'' = 4$  bis  $30$ ,

$i'' = 0$  bis  $20$  und

$x'', y'' =$  Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

35

$p, q =$  von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  160:1 bis 1:1 beträgt,

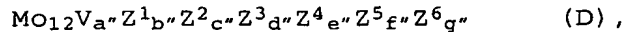
40 und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetalloxidmasse E



45 in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trocken-

## 12

gemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup>, Z<sup>6</sup>, die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D



5

enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeo-

10 metrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

Bevorzugt sind die Multimetalloxidmassen II, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur ≤ 70°C erfolgt. Eine detail-

15 lierte Beschreibung der Herstellung von Multimetalloxidmassen II-Katalysatoren enthalten z.B. die EP-A 668104, die DE-A 19736105 und die DE-A 19528646.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxid-

20 massen II-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugt Variante eines erfindungsgemäß ein-

25 setzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528 und der DE-A 2903582 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

30 geeignet.

D.h., in einfacher Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im

35 wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschnmelzen, geführt. Der Rohrabchnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone.

40 D.h. in einfacher Weise umströmt ein Salzbad A diejenigen Abschnitte der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes im Bereich von 55 bis 85 mol.% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die

45 Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.% vollzieht (bei Bedarf können

sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A, B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

- 5 Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert von  $\geq 92$  mol.-%, oder  $\geq 94$  mol.-%, oder  $\geq 96$  mol.-%, oder  $\geq 98$  mol.-%, und häufig sogar  $\geq 99$  mol.-% oder mehr vollzieht.

- Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Die Temperatur des Heißpunktmaximums der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

- Die beiden Salzbad A, B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

- 25 Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschnmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrröndel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

- 35 Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt.

- Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 lie-

genden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander  
5 nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/  
10 oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen  
15 der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufe so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt.  
20 D.h., das vorgenannte  $\Delta T$  kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 230 bis  
25 270°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 250°C bis 300°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

30 Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C bzw. wenigstens 20°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C  
35 oder bis zu 40°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperatur aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen  
40 Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein. Bevorzugt liegt die  
Eintrittstemperatur in die Reaktionszone A bei 245 bis 260°C und  
45 die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone B bei 265 bis 285°C.



Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen A, B auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann z.B. durch Verdünnung mit Inertmaterial oder Variation der Aktivität des Multimetall-oxids bewirkt werden).

Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan, oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches abnehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmaligem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertproduktbildung beobachtet. Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Acroleinumsatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Readsorption der gebildeten Acrylsäure an den Festbettkatalysator bedingt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbeladung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

## 16

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z.B. rektifikativ und/oder kristallisativ) abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes

- 5 Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei einer zweistufigen, von Propen ausgehenden Gasphasenoxidation erfolgt die Rückführung zweckmäßigerweise in die erste Oxidationsstufe. Natürlich kann die
- 10 erfindungsgemäße Zweizonenfahrweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Propenlasten angewendet werden.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

15

$$\text{Umsatz } U_A \text{ an Acrolein (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100$$

20

$$\text{Selektivität } S_A \text{ der Acrylsäurebildung (\%)} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}} \times 100$$

25

$$\text{Verweilzeit (sec.)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (l/h)}} \times 3600$$

30

Beispiele:

a) Katalysatorherstellung

- 35 1. Herstellung der katalytisch aktiven Oxidmasse  $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,4}\text{O}_n$

- 190 g Kupfer(II)acetatmonohydrat wurden in 2700 g Wasser zu einer Lösung I gelöst. In 5500 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 860 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat, 143 g
- 40 Ammoniummetavanadat und 126 g Ammoniumparawolframatheptahydrat zu einer Lösung II gelöst. Anschließend wurde die Lösung I auf einmal in die Lösung II eingerührt und anschließend soviel einer 25gew.-%igen wäßrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung zugesetzt, bis wieder eine Lösung entstand. Diese wurde bei einer Austritts-
- 45 Sprühpulver wurde je kg Pulver mit 0,25 kg einer 30gew.-%igen wäßrigen Essigsäurelösung mit einem Kneter der Fa. Werner &

Pfleiderer vom Typ ZS1-80 verknetet und anschließend bei einer Temperatur von 110°C während 10 h im Trockenschrank getrocknet.

- 5 700 g des so erhaltenen Katalysatorvorläufers wurden in einem Luft/Stickstoffgemisch [(200 l N<sub>2</sub>/15 l Luft)/h] in einem Drehrohrföfen (50 cm lang, 12 cm Innendurchmesser) calciniert. Im Rahmen der Calciniierung wurde die Knetmasse zunächst innerhalb von einer Stunde von Raumtemperatur (ca. 25°C) kontinuierlich auf 325°C erhitzt. Anschließend wurde während 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde innerhalb von 15 min auf 400°C erwärmt, bei dieser Temperatur während 1 h gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 10
- 15 Das calcinierte katalytisch aktive Material wurde zu einem feinteiligen Pulver gemahlen, von dem 50 % der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 10 µm passierten und dessen Anteil an Partikel mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 1 % betrug.
- 20 b) Schalenkatalysatorherstellung
- 25 28 kg ringförmiger Trägerkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit, mit einer Oberflächenrauigkeit Rz gemäß EP-B 714700 von 45 µm und mit einem auf das Volumen der Trägerkörper bezogenen Porenvolumen  $\leq 1$  Vol.-%, Hersteller: Caramtec DE) wurden in einem Dragierkessel (Neigungswinkel 90°; Hicoater der Fa. Lödige, DE) von 200 l Innenvolumen gefüllt. Anschließend wurde der Dragierkessel mit 16 U/min in Rotation versetzt. Über eine Düse wurden innerhalb von 25 min 2000 g einer aus 75 Gew.-% H<sub>2</sub>O und 25 Gew.-% Glycerin bestehenden wäßrigen Lösung auf die Trägerkörper aufgesprüht. Gleichzeitig wurden im selben Zeitraum 7 kg des katalytisch aktiven Oxidpulvers aus a) über eine Schüttelrinne außerhalb des Sprühkegels der Zerstäuberdüse kontinuierlich zudosiert. Während der Beschichtung wurde das zugeführte Pulver vollständig auf die Oberfläche der Trägerkörper aufgenommen, eine Agglomeration der feinteiligen oxidischen Aktivmasse wurde nicht beobachtet. Nach
- 30 beendeter Zugabe von Pulver und wäßriger Lösung wurde bei einer Drehgeschwindigkeit von 2 Umdrehungen/min 20 min. 110°C heiße Luft in den Dragierkessel geblasen. Anschließend wurde noch 2 h bei 250°C in ruhender Schüttung (Hordenofen) unter Luft getrocknet. Es wurden ringförmige Schalenkatalysatoren erhalten, deren Anteil an oxidischer Aktivmasse, bezogen auf die Gesamtmasse, 20 Gew.-% betrug. Die Schalendicke lag, sowohl über die Oberfläche eines Trägerkörpers als auch über
- 35
- 40
- 45

## 18

die Oberfläche verschiedener Trägerkörper betrachtet, bei  $230 \pm 25 \mu\text{m}$ .

## b) Gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure

5

## 1. Beschickung des Reaktionsrohres

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermo-Rohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit einer rauhen Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Schalenkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war, wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbad beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter Druck befindlichem Wasserdampf auf  $220^\circ\text{C}$  gehalten.

35

Das vorstehend beschriebene Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des Reaktionsrohres variiert wurden:

40

5,5 Vol.-% Acrolein,  
0,3 Vol.-% Propen,  
6,0 Vol.-% molekularer Sauerstoff,  
0,4 Vol.-%  $\text{CO}$ ,  
0,8 Vol.-%  $\text{CO}_2$ ,  
9,0 Vol.-% Wasser und

45

78,0 Vol.-% molekularer Stickstoff.

Dem Produktgasgemisch wurde am Reaktionsrohrausgang eine kleine Probe für die gaschromatographische Analyse entnommen. Am Ende der Reaktionszone A befand sich ebenfalls eine Analysenstelle.

Die in Abhängigkeit von der gewählten Acroleinbelastung und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 1.

$T_A$  steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone A und  $T_B$  steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone B.

$U_{AA}$  ist der Acroleinumsatz am Ende der Reaktionszone A und  $U_{AE}$  ist der Acroleinumsatz am Reaktionsrohrausgang.  $S_{AE}$  ist die Selektivität der Acrylsäurebildung am Reaktionsrohrausgang und  $RZA_A$  ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure am Reaktionsrohrausgang.

Abschließend sei festgehalten, daß anstelle der im Beispiel verwendeten Katalysatorschüttung auch eine entsprechende Schüttung gemäß Beispiel 3 der DE-A 19736105 verwendet werden kann.

Tabelle 1

Acroleinbelastung [Nl Acrolein/l·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>AA</sub> (%)	U <sub>AE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	RZA <sub>A</sub> (g/l·h)
87	255	255	91,5	99,2	95,7	265
113	262	262	91,7	99,3	95,3	345
150	267	267	93,2	99,3	95,0	452
150	254	271	76,1	99,3	95,8	457
171	255	276	73,2	99,3	95,7	523

Erhöht man die Acroleinlast auf Werte > 175 Nl Acrolein/l·h, so erhält man die Ergebnisse gemäß Tabelle 2.

Tabelle 2

Acroleinbelastung [Nl Acrolein/l·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>AA</sub> (%)	U <sub>AE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	RZA <sub>A</sub> (g/l·h)
190	257	281	78,2	99,3	95,7	579
210	257	286	71,7	99,3	95,6	640

## Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, bei dem man ein Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis  $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acrylsäurebildung  $\geq 90$  mol-% betragen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß
  - a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Acrolein  $\geq 150$  Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung  $\cdot h$  beträgt,
  - b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone B 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
  - c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
  - d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Acroleins von 65 bis 80 mol-% erstreckt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 20°C oberhalb der Reaktionszone A liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone A 245 bis 260°C beträgt.

## 22

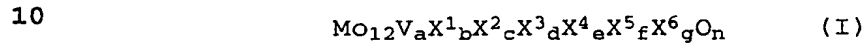
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 265 bis 285°C beträgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 94$  mol-% beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acrylsäurebildung  
10  $\geq 94$  mol-% beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung  
15  $\geq 160$  Nl/l·h beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung  
20  $\geq 170$  Nl/l·h beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu  $\geq 40$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas Wasserdampf umfaßt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas CO<sub>2</sub> und/oder CO umfaßt.  
30
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 3 bar durchgeführt wird.  
35
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis O<sub>2</sub>:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 bis 2 beträgt.  
40
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoffquelle Luft mitverwendet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleingehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 3 bis 15 Vol.-% beträgt.  
45



## 23

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleingehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 8 Vol.-% beträgt.

5 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



mit

- 15  $\text{X}^1 =$  W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,  
 $\text{X}^2 =$  Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,  
 $\text{X}^3 =$  Sb und/oder Bi,  
 $\text{X}^4 =$  eines oder mehrere Alkalimetalle,  
 $\text{X}^5 =$  eines oder mehrere Erdalkalimetalle,  
 20  $\text{X}^6 =$  Si, Al, Ti und/oder Zr,  
 $a =$  1 bis 6,  
 $b =$  0,2 bis 4,  
 $c =$  0,5 bis 18,  
 $d =$  0 bis 40,  
 25  $e =$  0 bis 2,  
 $f =$  0 bis 4,  
 $g =$  0 bis 40 und  
 $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt  
 30 wird, ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 40  $\text{D} = \text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g\text{O}_x,$   
 $\text{E} = \text{Z}^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y,$   
 $\text{Z}^1 =$  W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,  
 $\text{Z}^2 =$  Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,  
 $\text{Z}^3 =$  Sb und/oder Bi,  
 45  $\text{Z}^4 =$  Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H,  
 $\text{Z}^5 =$  Mg, Co, Sr und/oder Ba,  
 $\text{Z}^6 =$  Si, Al, Ti und/oder Zr,

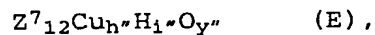
## 24

$Z^7 = \text{Mo, W, V, Nb und/oder Ta,}$

- 5       $a'' = 1 \text{ bis } 8,$   
        $b'' = 0,2 \text{ bis } 5,$   
        $c'' = 0 \text{ bis } 23,$   
        $d'' = 0 \text{ bis } 50,$   
        $e'' = 0 \text{ bis } 2,$   
        $f'' = 0 \text{ bis } 5,$   
        $g'' = 0 \text{ bis } 50,$   
 10      $h'' = 4 \text{ bis } 30,$   
        $i'' = 0 \text{ bis } 20 \text{ und}$   
        $x'', y'' = \text{Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der}$   
                $\text{von Sauerstoff verschiedenen Element in II bestimmt}$   
                $\text{werden und}$   
 15      $p, q = \text{von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis } p/q$   
                $160:1 \text{ bis } 1:1 \text{ beträgt,}$

und dadurch erhältlich ist, daß man eine Multimetalloxid-  
 masse (E)

20



- 25     in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und  
       anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine  
       wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteil-  
       liges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  
        $Z^3$ ,  $Z^4$ ,  $Z^5$ ,  $Z^6$ , die die vorgenannten Elemente in der Stöchio-  
       metrie D

- 30      $\text{MO}_{12} \text{V}_a \text{Z}^1_b \text{Z}^2_c \text{Z}^3_d \text{Z}^4_e \text{Z}^5_f \text{Z}^6_g \quad (\text{D}),$

- 35     enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis  
        $p:q$  einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäß-  
       rige Mischung trocknet, und die so erhaltene trockene Vorläu-  
       fermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Kata-  
       lysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calci-  
       niert.

- 40     20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekenn-  
       zeichnet, daß die Katalysatorschüttung ringförmige Katalysa-  
       toren umfaßt.

- 45     21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekenn-  
       zeichnet, daß die Katalysatorschüttung kugelförmige Katalysa-  
       toren umfaßt.

25

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Zweizonenrohrbündelreaktor durchgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/01633

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C51/25 C07C57/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 534 294 A (BASF) 31 March 1993 (1993-03-31) the whole document ----	1
A	DE 44 31 949 A (BASF) 16 March 1995 (1995-03-16) page 3, line 48 -page 4, line 39; examples ----	1
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples ----	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  21 June 2000		Date of mailing of the international search report  30/06/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Wright, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/EP 00/01633

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 25 13 405 A (BASF)  14 October 1976 (1976-10-14)  cited in the application  page 6, line 1 -page 9, line 7  -----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01633

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 534294	A	31-03-1993	DE 4132263 A	01-04-1993
			DE 59207706 D	30-01-1997
			ES 2094862 T	01-02-1997
			JP 5229984 A	07-09-1993
			US 5264625 A	23-11-1993
DE 4431949	A	16-03-1995	CA 2157632 A	09-03-1996
			CN 1138570 A	25-12-1996
			CZ 9502294 A	13-03-1996
			DE 59501356 D	05-03-1998
			EP 0700893 A	13-03-1996
			ES 2112591 T	01-04-1998
			JP 8092154 A	09-04-1996
			US 5739391 A	14-04-1998
EP 253409	A	20-01-1988	AT 69798 T	15-12-1991
			BG 49273 A	16-09-1991
			CA 1299193 A	21-04-1992
			CS 8705443 A	13-12-1989
			DE 3774782 A	09-01-1992
			ES 2026495 T	16-08-1999
			GR 3003795 T	16-03-1993
			GR 3030991 T	31-12-1999
			JP 2519942 B	31-07-1996
			JP 63093747 A	25-04-1988
			MX 169144 B	23-06-1993
			US 5198578 A	30-03-1993
EP 293224	A	30-11-1988	AU 606160 B	31-01-1991
			AU 1678388 A	01-12-1988
			CN 1030228 A, B	11-01-1989
			DE 3874209 A	08-10-1992
			DE 3874209 T	15-04-1993
			JP 1063543 A	09-03-1989
			JP 1957265 C	10-08-1995
			JP 6086399 B	02-11-1994
			KR 9210470 B	28-11-1992
			US 5218146 A	08-06-1993
DE 2513405	A	14-10-1976	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01633

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/25 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 534 294 A (BASF) 31. März 1993 (1993-03-31) das ganze Dokument ---	1
A	DE 44 31 949 A (BASF) 16. März 1995 (1995-03-16) Seite 3, Zeile 48 -Seite 4, Zeile 39; Beispiele ---	1
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01633

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 25 13 405 A (BASF)  14. Oktober 1976 (1976-10-14)  in der Anmeldung erwähnt  Seite 6, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 7  -----</p>	1



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01633

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 534294 A	31-03-1993	DE 4132263 A DE 59207706 D ES 2094862 T JP 5229984 A US 5264625 A	01-04-1993 30-01-1997 01-02-1997 07-09-1993 23-11-1993
DE 4431949 A	16-03-1995	CA 2157632 A CN 1138570 A CZ 9502294 A DE 59501356 D EP 0700893 A ES 2112591 T JP 8092154 A US 5739391 A	09-03-1996 25-12-1996 13-03-1996 05-03-1998 13-03-1996 01-04-1998 09-04-1996 14-04-1998
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T BG 49273 A CA 1299193 A CS 8705443 A DE 3774782 A ES 2026495 T GR 3003795 T GR 3030991 T JP 2519942 B JP 63093747 A MX 169144 B US 5198578 A	15-12-1991 16-09-1991 21-04-1992 13-12-1989 09-01-1992 16-08-1999 16-03-1993 31-12-1999 31-07-1996 25-04-1988 23-06-1993 30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B AU 1678388 A CN 1030228 A, B DE 3874209 A DE 3874209 T JP 1063543 A JP 1957265 C JP 6086399 B KR 9210470 B US 5218146 A	31-01-1991 01-12-1988 11-01-1989 08-10-1992 15-04-1993 09-03-1989 10-08-1995 02-11-1994 28-11-1992 08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	KEINE	